



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 30 866 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**D 06 P 1/38**  
D 06 B 21/00

②① Aktenzeichen: 199 30 866.7  
②② Anmeldetag: 5. 7. 1999  
④③ Offenlegungstag: 17. 2. 2000

**DE 199 30 866 A 1**

③① Unionspriorität:  
1457/98 08. 07. 1998 CH  
  
⑦① Anmelder:  
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH  
  
⑦④ Vertreter:  
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:  
Mheidle, Mickael, Sausheim, FR

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren  
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer wässrigen Tinte, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali erst während oder nach dem Bedrucken erfolgt.

**DE 199 30 866 A 1**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-druck-Verfahren.

5 Tintenstrahl-druck-Verfahren werden bereits seit einigen Jahren in der Textilindustrie angewendet. Diese Verfahren ermöglichen es, auf die sonst übliche Herstellung einer Druckschablone zu verzichten, so dass erhebliche Kosten- und Zeiteinsparungen erzielt werden können. Insbesondere bei der Herstellung von Mustervorlagen kann innerhalb deutlich geringerer Zeit auf veränderte Bedürfnisse reagiert werden.

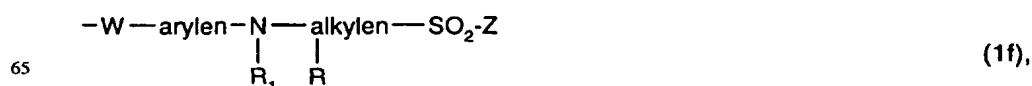
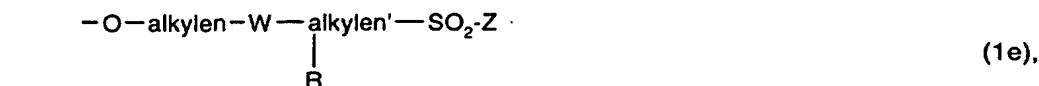
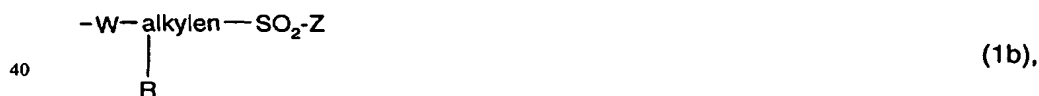
Entsprechende Tintenstrahl-druck-Verfahren sollten insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften auf-  
10 weisen. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Eigenschaften wie die Viskosität, Stabilität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der verwendeten Tinten. Ferner werden erhöhte Anforderungen an die Qualität der erhaltenen Drucke gestellt, wie z. B. bezüglich Farbstärke, Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowie Nassechtheitseigenschaften. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt, so dass weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren für den textilen Tintenstrahl-druck besteht.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-druck-Verfahren mit einer wässrigen Tinte, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali erst während oder nach dem Bedrucken erfolgt.

Bei den Reaktivfarbstoffen handelt es sich z. B. um Farbstoffe aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe, welche mindestens eine Reaktiv-  
20 gruppe enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Farbstoffe zudem mindestens eine Sulfogruppe.

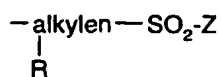
Unter Reaktivgruppen versteht man gegenüber Fasern reaktionsfähige Reste, die in der Lage sind, mit den Hydroxyl-  
gruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl- und Mercaptogruppen der Wolle oder Seide oder mit den Amino- oder gegebenenfalls den Carboxylgruppen synthetischer Polyamide unter Bildung chemischer kovalenter Bin-  
dungen zu reagieren. Die Reaktivgruppen sind in der Regel mit dem Farbstoffrest direkt oder über ein Brückenelement  
25 verknüpft. Als Reaktivgruppen sind z. B. solche geeignet, die mindestens einen von einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest abspaltbaren Substituenten aufweisen, oder jene, bei denen diese Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest aufweisen, wie z. B. einen Halogentriazinyl-, Halogenpyrimidinyl- oder Vinyl-  
rest.

Als aliphatische Reaktivgruppen kommen z. B. solche der folgenden Formeln in Betracht:



worin W eine Gruppe der Formel  $\text{-SO}_2\text{-NR}_1\text{-}$ ,  $\text{-CONR}_1\text{-}$  oder  $\text{-NR}_1\text{CO-}$  ist,  
R1 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl

oder ein Rest der Formel



R Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxycarbonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyloxy, Carbamoyl oder die Gruppe -SO<sub>2</sub>-Z ist,

Z Vinyl oder einen Rest -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-U<sub>1</sub> bedeutet und U<sub>1</sub> eine Abgangsgruppe ist,

Y ein Rest der Formel -CH(Hal)-CH<sub>2</sub>-Hal oder -C(Hal)=CH<sub>2</sub> und Hal Halogen bedeutet,

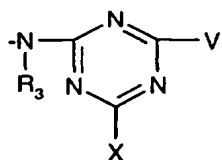
E der Rest -O- oder -N(R<sub>2</sub>)- ist,

R<sub>2</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

alkylen und alkylen' unabhängig voneinander C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylen, und arylen einen unsubstituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenyl- oder Naphthylrest bedeutet.

Als aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1a) bis (1d), insbesondere solche der Formeln (1a) bis (1c) und vorzugsweise solche der Formel (1a) bevorzugt.

Als heterocyclische Reaktivreste kommen vorzugsweise 1,3,5-Triazinreste der Formel



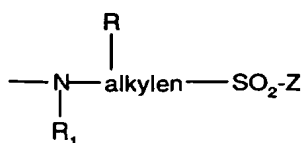
(2)

in Betracht, worin

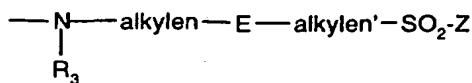
R<sub>3</sub> Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Carboxy, Cyano, Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

X eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und

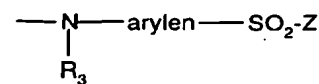
V einen Rest der Formel



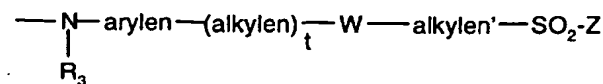
(3a),



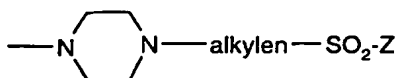
(3b),



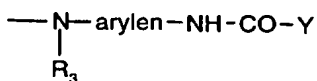
(3c),



(3d),



(3e) oder



(3f)

bedeutet, worin R, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, E, W, Z, Y, alkylen, alkylen' und arylen die oben angegebenen Bedeutungen haben und t 0 oder 1 ist.

Bei der Abgangsgruppe U<sub>1</sub> handelt es sich z. B. um -Cl, -Br, -F, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, OCO-CH<sub>3</sub>, -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OSO<sub>2</sub>-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder -OSO<sub>2</sub>-N(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)<sub>2</sub>. Bevorzugt ist U<sub>1</sub> eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO<sub>3</sub>H, -SSO<sub>3</sub>H, -OCO-CH<sub>3</sub>, -OCO-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder -OPO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, insbesondere -Cl oder -OSO<sub>3</sub>H und beson-

ders bevorzugt -OSO<sub>3</sub>H.

Bei alkylen und alkylen' handelt es sich unabhängig voneinander z. B. um einen Methylen-, Äthylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alkylen und alkylen' für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Äthylenrest.  
 5 R bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder die Gruppe -SO<sub>2</sub>-Z, wobei für Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt steht R für Wasserstoff.

R<sub>1</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder eine Gruppe -alkylen-SO<sub>2</sub>-Z, worin alkylen und Z jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt ist R<sub>1</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

10 R<sub>3</sub> ist vorzugsweise Wasserstoff oder ein C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylrest und insbesondere bevorzugt Wasserstoff.

Arylen ist vorzugsweise ein 1,3- oder 1,4-Phenylenelement, der unsubstituiert oder z. B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituiert ist.

E steht vorzugsweise für -NH- und insbesondere bevorzugt für -O-.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel -NHCO- oder insbesondere -CONH-.

15 X steht z. B. für Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt für Chlor oder insbesondere Fluor.

Hal bedeutet vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

Weitere interessante Reaktivgruppen sind solche der Formel (2), worin V eine als Anion abspaltbare Gruppe ist oder insbesondere einen nicht-reaktiven Substituenten bedeutet.

20 Bedeutet V eine als Anion abspaltbare Gruppe, so handelt es sich hierbei z. B. um Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor.

Steht V für einen nicht-reaktiven Substituenten, so kann dies z. B. ein Hydroxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-, Amino-, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino- oder N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino-, wobei das Alkyl gegebenenfalls z. B. durch Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, Cyclohexylamino-, Morpholino-, oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino- oder Phenylamino- oder Naphthylaminorest, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls  
 25 z. B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, sein.

Beispiele für geeignete nicht-reaktive Substituenten V sind Amino, Methylamino, Äthylamino, β-Hydroxyäthylamino, N,N-Di-β-Hydroxyäthylamino, β-Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, m- oder p-Methylphenylamino, o-, m- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, Disulfofophenylamino, o-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

Als nicht-reaktiver Substituent hat V vorzugsweise die Bedeutung Amino, N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, Morpholino, Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Bedeutungen als N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, sowie als Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist.

Als Reste der Formeln (3a) bis (3f) sind hier und im folgenden solche der Formeln (3a) bis (3d), insbesondere solche der Formeln (3b) und (3d) bevorzugt.

40 Als heterocyclische Reaktivreste der Formel (2) sind solche bevorzugt, worin X Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor, ist und V einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) darstellt.

Bevorzugt sind ferner Reaktivreste der Formel (2), worin X Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor, ist und V Amino, im Alkylteil durch Hydroxyäthoxy substituiertes N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino, oder gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Carboxy, Halogen oder insbesondere Sulfo substituiertes Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino ist.  
 45 Vorzugsweise sind die Phenylreste unsubstituiert oder durch Sulfo substituiert. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Amino sowie im Phenylrest unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Phenylamino oder N-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-N-phenylamino.

Von Interesse als heterocyclische Reaktivreste sind ferner solche der Formel



worin einer der Reste X<sub>1</sub> eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und der andere Rest X<sub>1</sub> die für V als nicht-reaktiven Substituenten angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat oder ein Rest der Formeln (3a) bis (3f) oder eine als Anion abspaltbare Gruppe ist, X<sub>2</sub> ein negativer Substituent ist und R<sub>3</sub> unabhängig die oben angegebene Bedeutung hat.

Bei dem als Anion abspaltbaren Rest X<sub>1</sub> handelt es sich bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor. Beispiele für geeignete Reste X<sub>2</sub> sind Nitro, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Carboxy, Chlor, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyulfonyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfinyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyulfonyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoyl, wobei die Bedeutungen Chlor, Cyano und Methylsulfonyl, insbesondere Chlor, für X<sub>2</sub> bevorzugt sind. Besonders bevorzugt bedeutet mindestens einer der Reste X<sub>1</sub> Fluor oder einen Rest der Formeln (3a) bis (3f). Ganz besonders bevorzugt bedeutet einer der Reste X<sub>1</sub> Fluor und der andere Rest X<sub>1</sub> Fluor oder Chlor, wobei für X<sub>2</sub> die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Von besonderem Interesse sind Reaktivgruppen der Formel (1a) oder (2), wobei die angegebenen Bevorzugungen gel-

ten.

Die Reaktivfarbstoffe können neben den Reaktivgruppen an ihrem Grundgerüst die bei organischen Farbstoffen üblichen Substituenten gebunden enthalten.

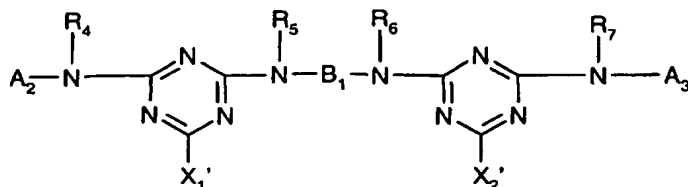
Als Beispiele für solche Substituenten der Reaktivfarbstoffe seien genannt:

Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl oder Butyl, wobei die Alkylreste z. B. durch Hydroxyl, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiert sein können; Alkoxygruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Äthoxy, Propoxy, Isopropoxy oder Butoxy, wobei die Alkylreste z. B. durch Hydroxyl, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiert sein können; gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl; Acylaminogruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere solche Alkanoylaminogruppen, wie z. B. Acetylaminogruppe oder Propionylaminogruppe; gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylaminogruppe; gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenylaminogruppe; N,N-Di-β-hydroxyäthylaminogruppe; N,N-Di-β-sulfatoäthylaminogruppe; Sulfobenzylaminogruppe; N,N-Disulfobenzylaminogruppe; Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Aethoxycarbonyl; Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Äthylsulfonyl; Trifluormethyl; Nitro; Amino; Cyano; Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom; Carbamoyl; N-Alkylcarbamoyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Äthylcarbamoyl; Sulfamoyl; N-Mono- oder N,N-Dialkylsulfamoyl mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie N-Methylsulfamoyl, N-Äthylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, wobei die Alkylreste z. B. durch Hydroxy oder Sulfo weitersubstituiert sein können; N-(β-Hydroxyäthyl)-sulfamoyl; N,N-Di-(β-hydroxyäthyl)-sulfamoyl; gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes N-Phenylsulfamoyl; Ureido; Hydroxy; Carboxy; Sulfomethyl oder Sulfo. Die Reaktivfarbstoffe enthalten vorzugsweise mindestens eine Sulfo- oder Sulfatogruppe, insbesondere 1 bis 6 solcher Gruppen und vorzugsweise 2 bis 6 solcher Gruppen.

Als Reaktivfarbstoffe kommen z. B. solche der Formel

A<sub>1</sub>-U (5)

in Betracht, worin A, der Rest eines Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffes und U ein Reaktivrest ist, wobei hier und im folgenden für die Reaktivreste U insbesondere die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Der Rest A<sub>1</sub> kann zudem eine oder mehrere weitere, gleiche oder voneinander verschiedene, Reaktivgruppen U enthalten. Die Gesamtzahl der Reaktivgruppen in den Farbstoffen ist bevorzugt 1 bis 3, vorzugsweise 1 oder 2 und insbesondere 2. Vorzugsweise ist U ein Reaktivrest der obigen Formel (1a) oder (2). Als Reaktivfarbstoffe kommen ferner z. B. solche der Formel



in Betracht, worin

R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

X<sub>1</sub>' und X<sub>2</sub>' Halogen sind,

B<sub>1</sub> ein aromatisches oder aliphatisches Brückenglied ist oder der Rest der Formel -N(R<sub>5</sub>)-B<sub>1</sub>-N(R<sub>6</sub>)- einen Piperazinrest darstellt, und

A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> unabhängig voneinander die oben für A<sub>1</sub> angegebenen Bedeutungen haben.

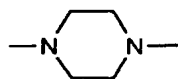
Die Reste R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> sind als Alkylreste geradkettig oder verzweigt. Die Alkylreste können weitersubstituiert sein, z. B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy. Als Beispiele seien die folgenden Reste genannt: Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, sowie die entsprechenden durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituierten Reste. Als Substituenten sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy oder Sulfato und vorzugsweise Hydroxy bevorzugt.

Bevorzugt sind R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub> und R<sub>7</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere Wasserstoff. X<sub>1</sub>' und X<sub>2</sub>' sind vorzugsweise unabhängig voneinander Chlor oder Fluor, insbesondere Fluor.

Als aliphatisches Brückenglied ist B, z. B. ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, insbesondere ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- oder insbesondere -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist. Als Substituenten der für B<sub>1</sub> genannten Alkylreste sind Hydroxy, Sulfo oder Sulfato, insbesondere Hydroxy, bevorzugt.

Als aliphatische Brückenglieder kommen für B<sub>1</sub> weiterhin z. B. C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>-Cycloalkylreste, wie insbesondere Cyclohexylreste, in Betracht. Die genannten Cycloalkylreste können gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylaminogruppe, Sulfo, Halogen oder Carboxy, insbesondere durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, substituiert sein. Als aliphatische Brückenglieder seien für B<sub>1</sub> ferner gegebenenfalls im Cyclohexylenring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituierte Methylen-cyclohexylen-methylenreste genannt.

Für den Rest der Formel -N(R<sub>5</sub>)-B<sub>1</sub>-N(R<sub>6</sub>)- kommt als Piperazinrest z. B. ein Rest der Formel



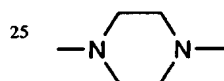
in Betracht.

Als aromatisches Brückenglied ist B<sub>1</sub> z. B. gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylphenylen oder Phenylen oder ein Rest der Formel



10 worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- ist. Als aromatisches Brückenglied ist B<sub>1</sub> bevorzugt Phenylen, welches wie oben angegeben substituiert sein kann. Vorzugsweise sind die für B<sub>1</sub> genannten aromatischen Brückenglieder unsubstituiert oder durch Sulfo substituiert.

15 Bevorzugt ist B<sub>1</sub> ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe -NH-, -N(CH<sub>3</sub>)- oder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist; oder ein gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter C<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>-Cycloalkylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylphenylenrest oder Phenylrest; oder B<sub>1</sub> ist ein Rest der Formel (7), worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel -CH=CH-, -N=N-, -NH-, -CO-, -NH-CO-, -NH-CO-NH-, -O-, -S- oder -SO<sub>2</sub>- ist; oder der Rest der Formel -N(R<sub>5</sub>)-B<sub>1</sub>-N(R<sub>6</sub>)- ist ein Piperazinrest der Formel



Besonders bevorzugt ist B<sub>1</sub> ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist, oder ein gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituierter Phenylrest.

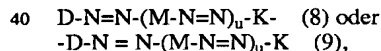
Ganz besonders bevorzugt ist B<sub>1</sub> ein C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylrest, insbesondere ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder -O- unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist.

Von besonderer Bedeutung als Reste B<sub>1</sub> sind C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste, insbesondere 1,3-Propylen und 1,2-Aethylen.

35 Von besonderem Interesse als Reaktivfarbstoffe der Formel (6) sind solche, worin X<sub>1</sub>' und X<sub>2</sub>' Fluor bedeuten.

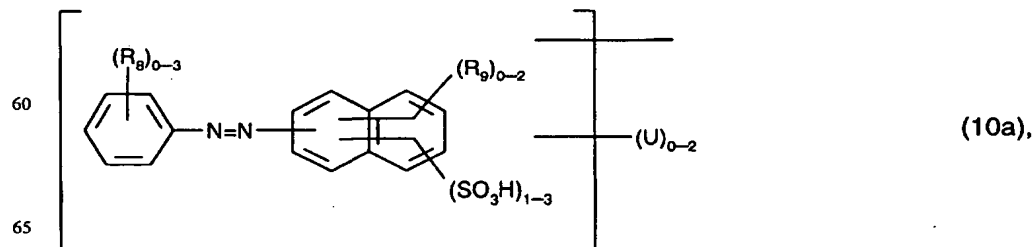
Als Monoazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazofarbstoffreste kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> vorzugsweise die folgenden in Betracht:

Mono- oder Disazofarbstoffreste der Formel



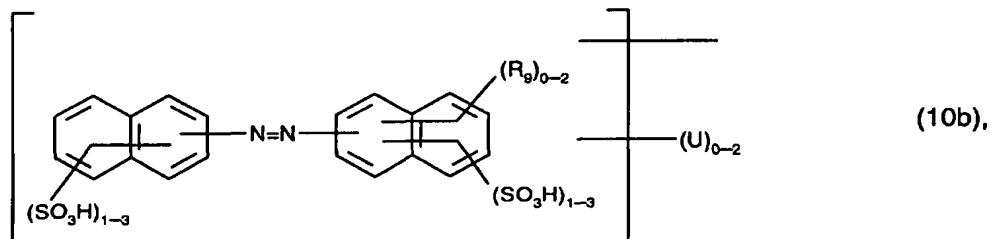
45 worin D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und u die Zahl 0 oder 1 ist, wobei D, M und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten, z. B. gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino, gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl, sowie faserreaktive Reste tragen können. Ferner kommen noch die von den Farbstoffen der Formeln (8) und (9) abgeleiteten Metallkomplexe in Betracht, wobei es sich insbesondere um 1 : 1-Kupferkomplexazofarbstoffe der Benzol- oder Naphthalinreihe handelt, worin das Kupferatom an je eine metallisierbare Gruppe, wie z. B. eine Hydroxygruppe, beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden ist. Tragen die Farbstoffreste der Formel (8) oder (9) einen Reaktivrest, so gelten für diesen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen.

55 Bei den Farbstoffresten der Formeln (8) und (9) handelt es sich bevorzugt um solche der Formeln

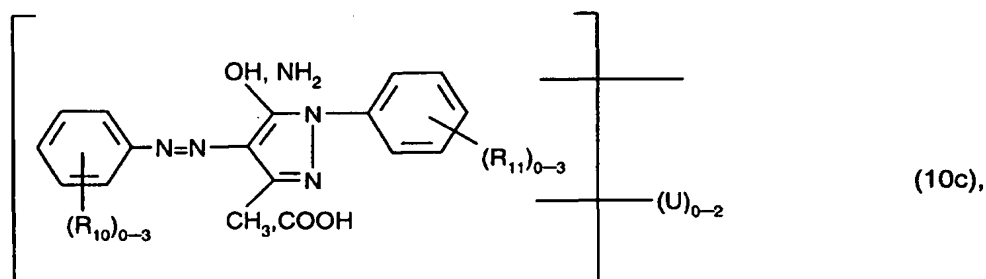


worin (R<sub>8</sub>)<sub>0-3</sub> für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfomethyl, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Amino, Hydroxy,

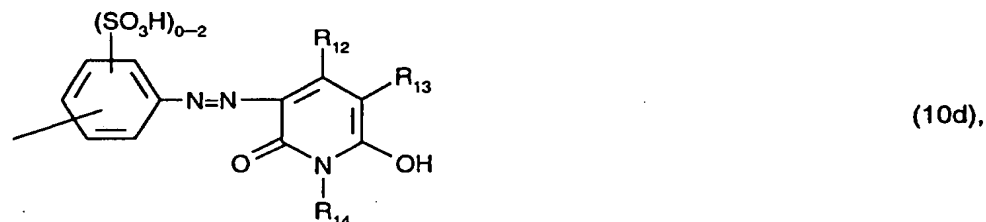
Carboxy und Sulfo steht,  $(R_9)_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Amino, N-Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino und Benzoylamino steht und  $(U)_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reaktivgruppen steht;



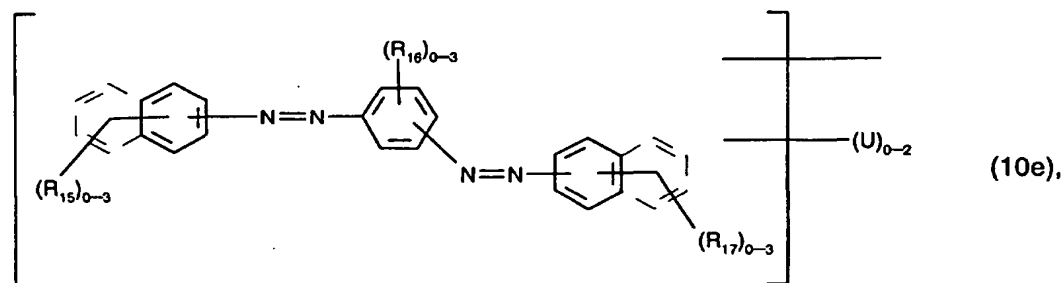
worin  $(R_9)_{0-2}$  und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben;



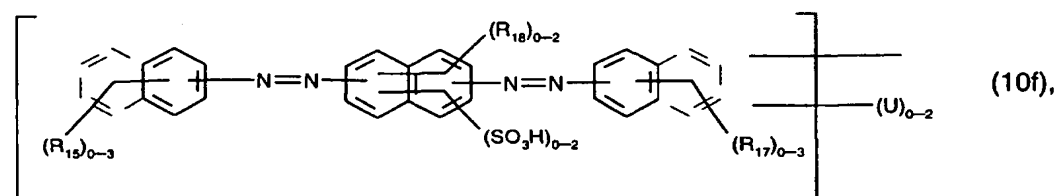
worin  $(R_{10})_{0-3}$  und  $(R_{11})_{0-3}$  unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo stehen und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;



worin  $R_{12}$  und  $R_{14}$  unabhängig voneinander Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl, und  $R_{13}$  Wasserstoff, Cyano, Carbonyl oder Sulfomethyl ist;

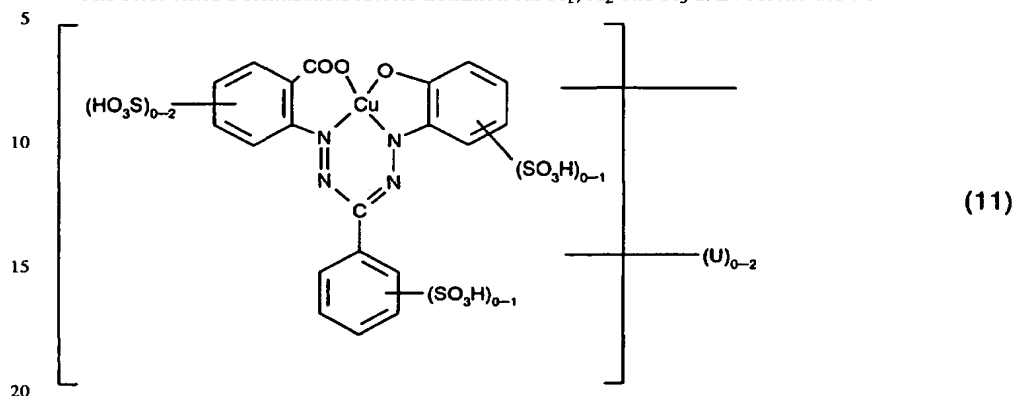


worin  $(R_{16})_{0-3}$  für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Amino, Carboxy und Sulfo steht,  $(R_{15})_{0-3}$  und  $(R_{17})_{0-3}$  unabhängig voneinander die oben für  $(R_8)_{0-5}$  angegebenen Bedeutungen haben, und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat;



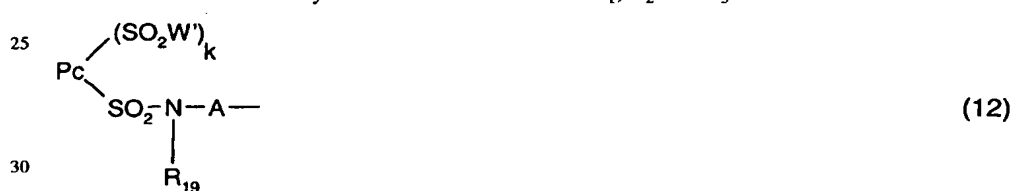
worin  $(R_{15})_{0-3}$ ,  $(R_{17})_{0-3}$  und  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $(R_{18})_{0-2}$  für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Amino, N-Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, N,N-Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkylamino, C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanoylamino und Benzoylamino steht.

Als Rest eines Formazanfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z. B. solche der Formel



in Betracht, worin  $(U)_{0-2}$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und die Benzelkerne keine weiteren Substituenten enthalten oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl, Halogen oder Carboxy weitersubstituiert sind.

Als Rest eines Phthalocyaninfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z. B. solche der Formel



in Betracht, worin Pc der Rest eines Metallphthalocyanins, insbesondere der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins, ist,

W' -OH und/oder -NR<sub>20</sub>R<sub>20</sub>,

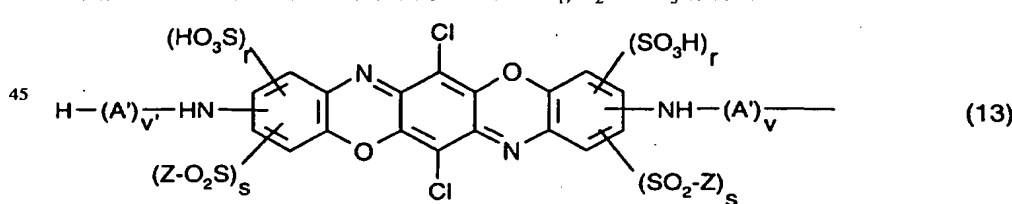
35 R<sub>20</sub> und R<sub>20</sub>' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>19</sub> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

A ein gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylrest oder ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest und

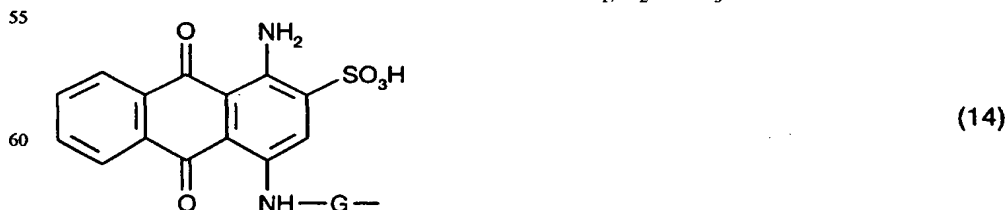
40 k 1 bis 3 ist.

Als Rest eines Dioxazinfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z. B. solche der Formel



in Betracht, worin A' ein gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylrest oder ein C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest ist, r, s, v und v' unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten und Z die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Als Rest eines Anthrachinonfarbstoffs kommen für A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> z. B. solche der Formel



in Betracht, worin G einen unsubstituierten oder durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierten Phenylrest oder einen Cyclohexylen-, Phenylmethyl- oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest bedeutet.

Die obigen Farbstoffe der Formeln (10a) bis (10f) und (11) bis (14) enthalten bevorzugt jeweils mindestens eine Sulfogruppe, insbesondere 1 bis 4 Sulfogruppen und vorzugsweise 1 bis 3 Sulfogruppen.

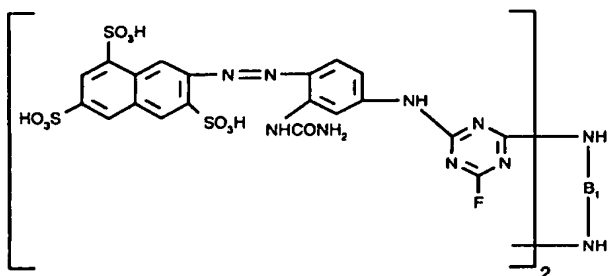
Als Reaktivreste U kommen insbesondere die oben genannten Reaktivreste in Betracht, wobei die obigen Bevorzu-



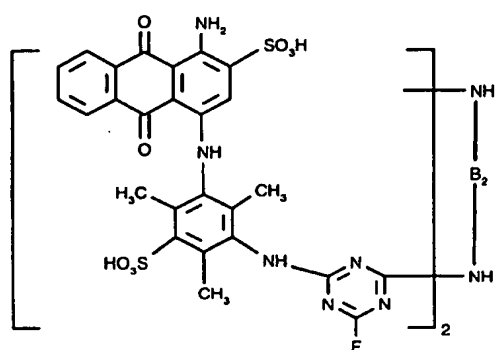
gungen gelten.

Bevorzugt sind Farbstoffreste der Formeln (10a) bis (10f), (12) und (14), insbesondere der Formeln (10a) bis (10f) und (14) und vorzugsweise solche der Formeln (10a) bis (10f).

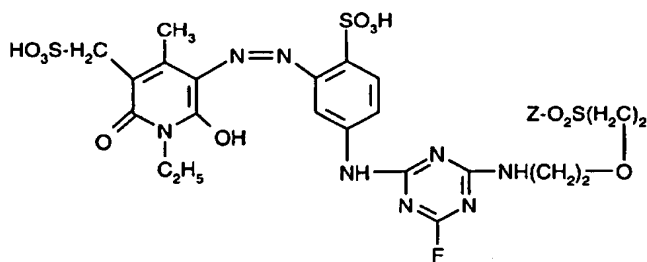
Von besonderer Bedeutung sind Reaktivfarbstoffe der Formel



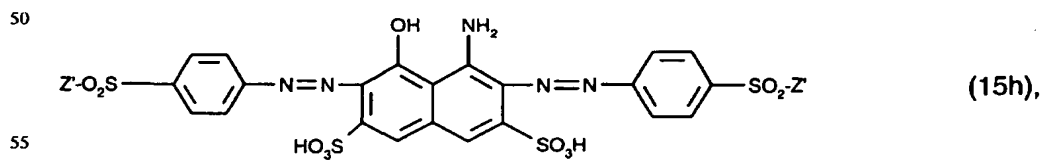
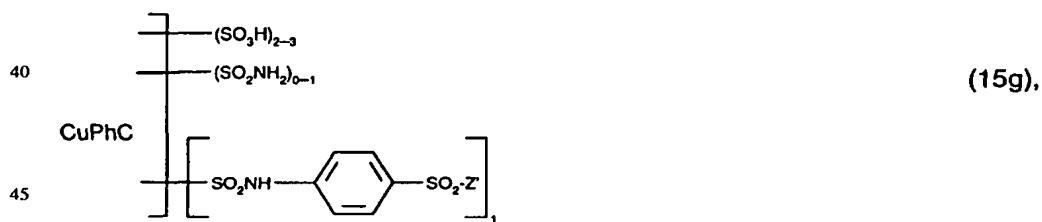
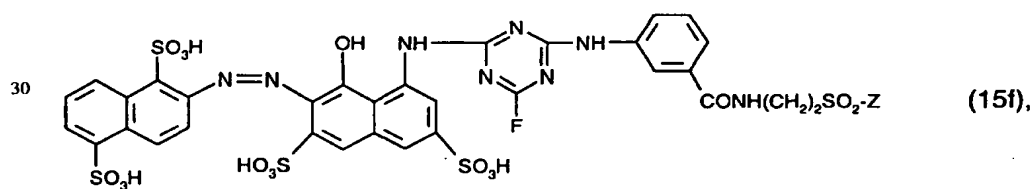
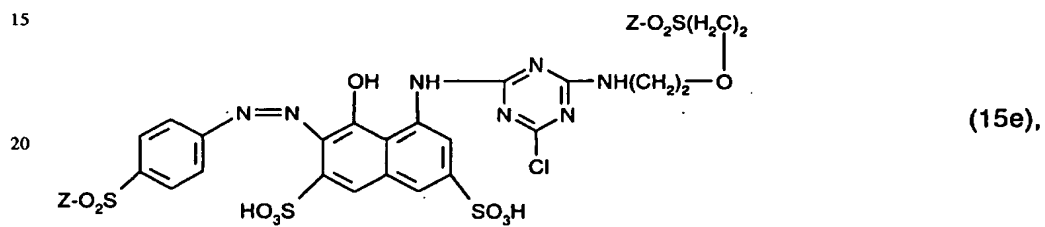
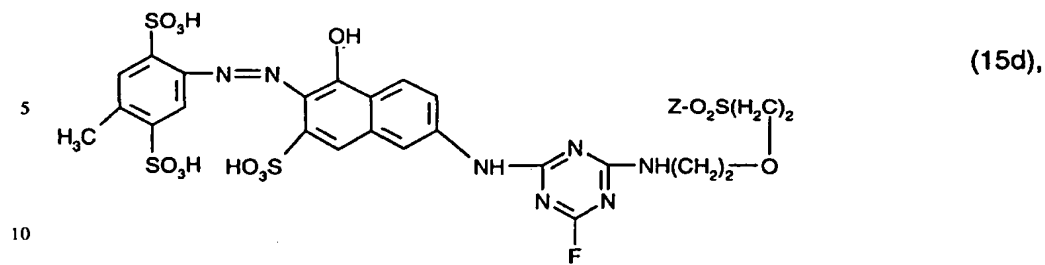
(15a),

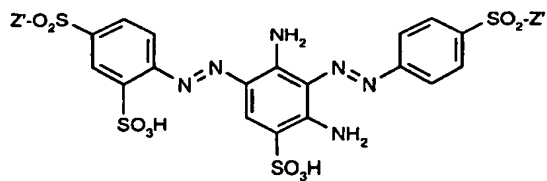


(15b),



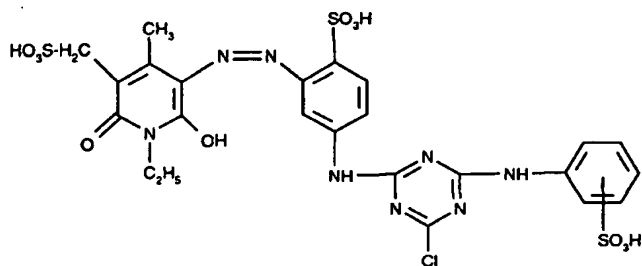
(15c),





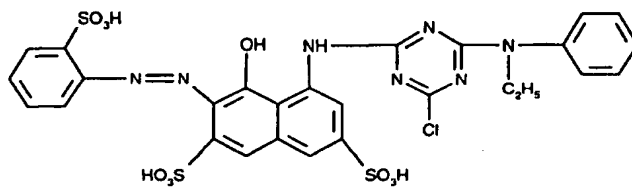
(15i),

5



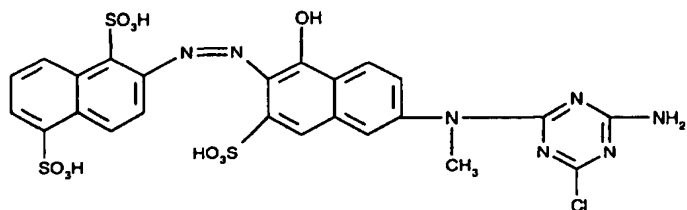
(15j),

15



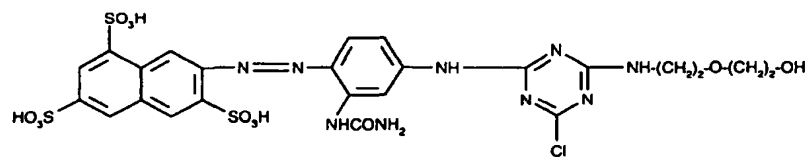
(15k),

30



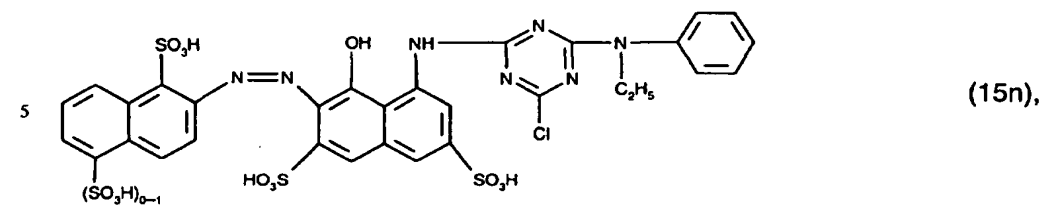
(15l),

40

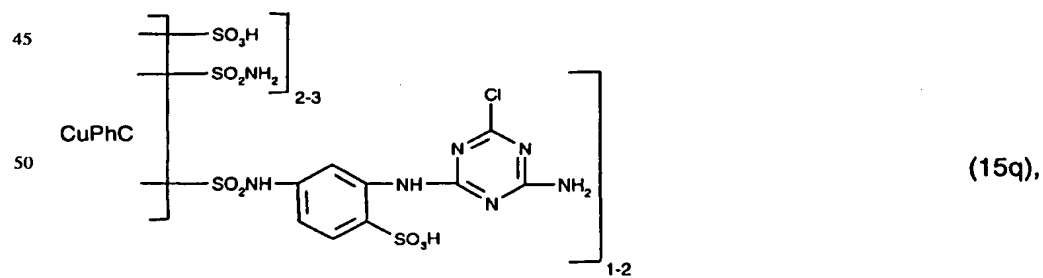
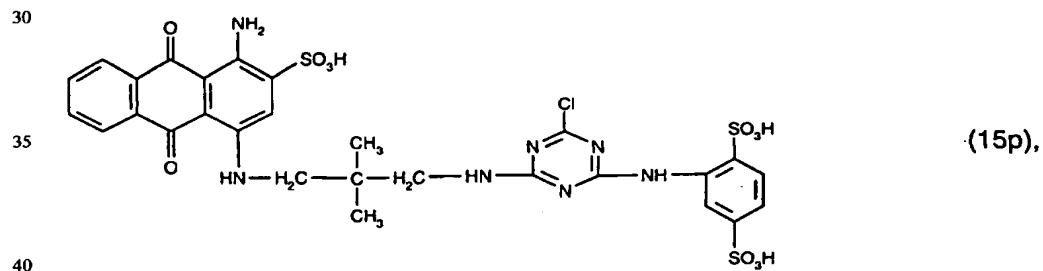
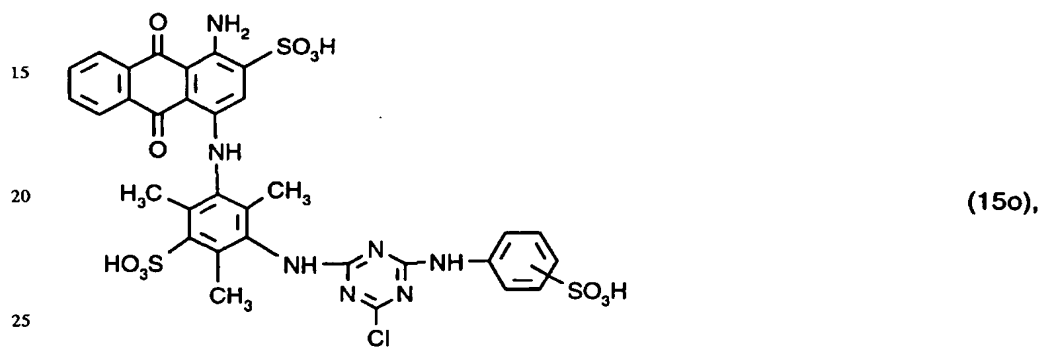


(15m),

50

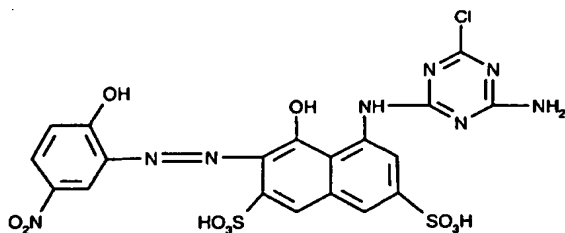


10



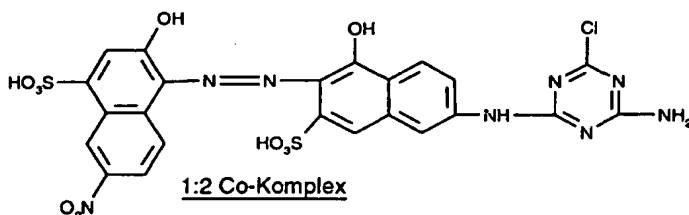
60

65



1:2 Cr-Komplex

(15r) und



1:2 Co-Komplex

(15s),

worin

Z und Z' unabhängig voneinander Vinyl oder ein Rest der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$  sind, B<sub>1</sub> und B<sub>2</sub> einen C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, insbesondere 1,3-Propylen oder 1,2-Aethylen bedeuten, und CuPhC ein Kupferphthalocyaninrest ist. Bevorzugt ist hierbei B<sub>1</sub> 1,3-Propylen und B<sub>2</sub> 1,2-Aethylen. Z ist hierbei bevorzugt Vinyl und für Z' ist die Bedeutung als Rest der Formel  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$  bevorzugt.

Die genannten Reaktivfarbstoffe sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie Diazotierungs-, Kupplungs-, Additions- und Kondensationsreaktionen, erhalten werden.

Die in den Tinten verwendeten Reaktivfarbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d. h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Reaktivfarbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z. B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Reaktivfarbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 2,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% und vorzugsweise 10 Gew.-%, bevorzugt.

Bevorzugt sind für das erfindungsgemässe Verfahren solche Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPas (Millipascalsekunde), insbesondere 1 bis 20 mPas und vorzugsweise 1 bis 10 mPas aufweisen. Von besonderer Bedeutung sind Tinten, welche eine Viskosität von 2 bis 5 mPas aufweisen. Ferner sind Tinten von Bedeutung welche eine Viskosität von 10 bis 30 mPas aufweisen.

Die Tinten können, u. a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z. B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z. B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z. B. Borax, Borat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z. B. 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z. B. Harnstoff, Glycerin, Propylenglykol oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, in den erfindungsgemäss eingesetzten Tinten in Betracht.

Gewünschtenfalls können die Tinten noch Säurespender wie Butyrolacton oder Natriumhydrogenphosphat, Konservierungsmittel, Pilz- und/oder Bakteriewachstum hemmende Stoffe, schaumdämpfende Mittel, Sequestrieremittel, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel oder Entlüftungsmittel enthalten.

In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z. B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestrieremittel z. B. nitrilotriessigsäures Natrium, ethylen-diamintetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-Polymethaphosphat, insbesondere Natrium-Hexamethaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylendioxyd und einem Fettalkohol, insbesondere ein Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxyd, als wasserunlösliche Lösungsmittel hochsiedende, gesät-

5 tigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C (sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z. B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische Mono- oder Dinitrocarbonsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z. B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpeninöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölgemisches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C<sub>8</sub>-Alkohols wie z. B. 2-Ethyl-nhexanol. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

10 Die Tinten enthalten bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Harnstoff, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere Propylenglykol, vorzugsweise 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z. B. ε-Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

15 Das erfindungsgemässe Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien kann mit an und für sich bekannten für den textilen Druck geeigneten Tintenstrahldruckern ausgeführt werden.

Im Falle des Tintenstrahl-Druck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für 20 den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d. h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z. B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

25 Als textile Fasermaterialien kommen insbesondere hydroxylgruppenhaltige Fasermaterialien in Betracht. Als weitere Fasermaterialien seien z. B. Polyamid, Seide und insbesondere Wolle genannt. Bevorzugt sind cellulosehaltige Fasermaterialien, die ganz oder teilweise aus Cellulose bestehen. Beispiele sind natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Leinen oder Hanfund regenerierte Fasermaterialien wie z. B. Viskose sowie Lyocell. Besonders bevorzugt sind hierbei Viskose oder vorzugsweise Baumwolle. Die genannten Fasermaterialien liegen vorzugsweise als flächige textile Gewebe, Gewirke oder Bahnen vor.

Üblicherweise erfolgt das Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-Druck-Verfahren mit wässrigen Tinten, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff enthalten, so, dass das Fasermaterial vor dem Bedrucken mit Fixieralkali behandelt wird. Hierbei wird das zu bedruckende Fasermaterial in der Regel zuerst mit einer wässrigen alkalischen 35 Flotte behandelt, das behandelte Fasermaterial gegebenenfalls getrocknet und anschliessend bedruckt.

Im Unterschied hierzu erfolgt gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren die Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali erst nach dem Bedrucken oder insbesondere während des Bedruckens.

Das Fixieralkali wird insbesondere in Form einer wässrigen Lösung aufgebracht, wobei die Mengen des Fixieralkalis vorzugsweise 1 bis 100 g/l, bevorzugt 10 bis 50 g/l, betragen.

40 Als Fixieralkali kommen z. B. übliche Basen, welche in konventionellen Reaktivdruckverfahren zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden, in Betracht. Als Base kommen beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumhydrogencarbonat, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z. B. Natriumchloracetat oder Natriumformiat in Betracht. Vorzugsweise wird Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder eine Mischung aus Wasserglas und Natriumcarbonat verwendet. Der pH-Wert der alkalischen Lösung beträgt in der Regel 7,5 bis 13,5, vorzugsweise 8,5 bis 12,5. Die wässrige alkalische Lösung kann ausser den Basen weitere Zusätze, z. B. Hydrotropiermittel, enthalten. Als Hydrotropiermittel sei z. B. Harnstoff genannt, der z. B. in einer Menge von 2 bis 200 g/l, vorzugsweise 20 bis 150 g/l, eingesetzt wird.

Vorzugsweise wird das Fixieralkali während des Druckvorgangs aufgebracht. Dies kann z. B. so erfolgen, dass für den Druckvorgang mehrere Druckköpfe zur Verfügung stehen, wobei mittels eines oder mehrerer Druckköpfe die den Reaktivfarbstoff enthaltende Tinte gedruckt wird, und mittels eines oder mehrerer weiterer Druckköpfe die das Fixieralkali enthaltende Lösung auf das Fasermaterial gebracht wird. Es werden somit einige Druckköpfe lediglich für den Druck mit der Tinte verwendet, während hiervon verschiedene Druckköpfe lediglich für das Aufbringen der das Fixieralkali enthaltenden Lösung verwendet werden. Der Druck mit der Tinte und das Aufbringen des Fixieralkali können somit gleichzeitig während eines Druckvorgangs erfolgen.

55 Gemäss einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens, kann auch so vorgegangen werden, dass das Bedrucken mit der Tinte und die Aufbringung des Fixieralkali mit den gleichen Druckköpfen erfolgt. Hierbei werden z. B. die Tinte und die Lösung des Fixieralkalis kurz vor dem Druckkopf gemischt und dann gleichzeitig mit dem gleichen Druckkopf auf das Fasermaterial aufgebracht. In der Regel hat man für diese Vorgehensweise sowohl für die Tinte als auch die Lösung des Fixieralkali ein Reservoir, aus welchen die Tinte und die Lösung des Fixieralkalis entnommen werden und direkt, bevor sie in den Druckkopf gelangen, gemischt werden. Hierfür kommen die handelsüblichen 60 Mischvorrichtungen in Betracht.

Eine weitere Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die Tinte gleichzeitig mindestens einen Reaktivfarbstoff und das Fixieralkali enthält. In diesem Fall werden naturgemäss Reaktivfarbstoff und Fixieralkali gleichzeitig auf das Fasermaterial aufgebracht. Für die Mengen der Bestandteile dieser Tinten gelten hierbei die obigen Angaben und deren Bevorzugungen.

Vorzugsweise erfolgt somit vor dem Druckvorgang keinerlei Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali. Bevorzugt erfolgt auch nach dem Druckvorgang keinerlei Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali. Diese Behandlung mit Fixieralkali wird besonders bevorzugt nur während des Druckvorgangs ausgeführt. Diese Vorgehensweise hat den

Vorteil, dass gegenüber dem herkömmlichen Druckverfahren auf den Schritt des separaten Aufbringens des Fixieralkalis sowie auf die daran anschliessende Trocknung des Fasermaterials verzichtet werden kann, womit eine wesentliche Vereinfachung des Prozesses erreicht werden kann. Ferner kann die benötigte Menge an Fixieralkali sehr genau dosiert werden. So werden z. B. beim Druck von Mustern nicht alle Stellen des Fasermaterials bedruckt, so dass das Fixieralkali auch nur an bestimmten Stellen des Materials, eben den bedruckten Stellen, benötigt wird. Auch kann die Menge des Fixieralkalis in Abhängigkeit von der jeweiligen Menge des Farbstoffs auf dem Fasermaterial appliziert werden. Es kann somit eine Einsparung an benötigtem Fixieralkali erreicht werden.

Nach dem Bedrucken wird das Fasermaterial vorteilhafterweise getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen bis 150°C, insbesondere 80 bis 120°C, und anschliessend einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um den Druck zu vervollständigen, bzw. den Farbstoff zu fixieren.

Die Hitzebehandlung kann z. B. durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren wird das bedruckte Fasermaterial z. B. einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 95 bis 180°C, vorteilhafterweise im Sattendampf, unterzogen.

Im Anschluss wird das bedruckte Fasermaterial in der Regel in üblicher Weise mit Wasser ausgewaschen um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen.

Sowohl der Ink-Jet Druck, als auch die nachfolgende Trocknung und die Fixierung können auch in einem einzigen Schritt ausgeführt werden. Gemeint ist hiermit insbesondere, dass diese Schritte kontinuierlich ausgeführt werden. D. h. dass hintereinander Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung angebracht sind, durch welche das zu bedruckende Fasermaterial kontinuierlich hindurch bewegt wird. Die Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung können auch in einer einzigen Maschine vereint sein. Das Fasermaterial wird kontinuierlich durch diese Maschine transportiert und ist dann nach Verlassen dieser Maschine fertiggestellt. Die Trocknung kann hierbei z. B. mittels thermischer Energie (wie z. B. oben angegeben) oder insbesondere mittels Infrarotstrahlung (IR) erfolgen. Die Fixierung kann hierbei z. B. mittels Ultraviolettstrahlung (UV) oder mittels thermischer Energie (wie z. B. oben angegeben) erfolgen. Selbstverständlich kann auch der Ink-Jet Druck separat erfolgen und Trocknung und Fixierung werden wie oben angegeben kontinuierlich, z. B. in einer einzigen Maschine, ausgeführt.

Mit den oben genannten Druckverfahren ist es möglich, die Fasermaterialien sowohl in einer einzigen Nuance als auch in voneinander verschiedenen Nuancen zu bedrucken. Erfolgt das Bedrucken in einer Nuance, so kann das Bedrucken des Fasermaterials ganzflächig oder auch mit einem Muster erfolgen. Hierzu reicht naturgemäss die Verwendung einer einzigen Tinte; die gewünschte Nuance kann jedoch auch durch den Druck mit mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden. Soll ein Druck auf dem Fasermaterial erstellt werden, welcher mehrere voneinander verschiedene Nuancen aufweist, so erfolgt das Bedrucken des Fasermaterials mit mehreren Tinten, welche jeweils die gewünschte Nuance aufweisen oder so gedruckt werden, dass die jeweilige Nuance erstellt wird (z. B. dadurch, dass Tinten mit verschiedenen Nuancen übereinander auf das Fasermaterial gedruckt werden und so die zu erzielende Nuance ergeben).

Ferner ist es möglich, ein flächiges Fasermaterial beidseitig zu bedrucken. Hierbei kann z. B. eine Seite des Fasermaterials in einer Nuance bedruckt werden, z. B. ganzflächig, und die andere Seite des Fasermaterials wird mit einem Muster in einer oder mehreren voneinander verschiedenen Nuancen bedruckt. Selbstverständlich kann prinzipiell diese Seite auch ebenfalls ganzflächig in einer Nuance bedruckt werden. Ein solches Verfahren kann z. B. so ausgeführt werden, dass an jeder Seite des zu bedruckenden flächigen Fasermaterials einer oder mehrere Druckköpfe vorhanden sind. Es werden dann beide Seiten des Fasermaterials gleichzeitig bedruckt. Die Druckköpfe der jeweiligen Seite des Fasermaterials können sich direkt gegenüberstehen oder auch seitlich versetzt voneinander installiert sein. Üblicherweise wird das Fasermaterial zwischen diesen Druckköpfen hindurch bewegt. Mit dieser Ausführungsform lassen sich interessante Effekte erzielen, welche sich insbesondere beim Umschlagen des flächigen Fasermaterials erkennen lassen.

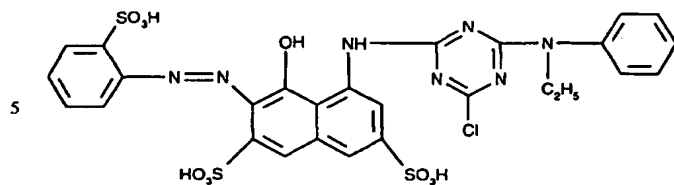
Eine weitere interessante Ausführungsform betrifft das sogenannte Imaging. Hierbei wird eine Vorlage, d. h. ein Bild welches mit dem Druck nachgestellt werden soll, digitalisiert, z. B. mittels einer Videokamera oder einem Scanner. Das digitalisierte Bild wird auf einen Computer übertragen, welcher dann mittels eines Ink-Jet Druckers das Bild auf das Fasermaterial druckt. Selbstverständlich kann das digitalisierte Bild auch bereits in dem Computer gespeichert sein, so dass die Digitalisierung entfällt. So kann ein zu druckendes Bild z. B. am Computer mit Graphik-Software erstellt worden sein. Bei dem zu druckenden Bild kann es sich z. B. auch um Buchstaben, Zahlen, Wörter, jegliche Muster oder auch komplexe verschiedenfarbige Bilder handeln. Verschiedenfarbige Bilder können z. B. durch Verwendung von mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden.

Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Drucke weisen gute Allgemeineigenschaften auf; sie besitzen z. B. eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich, eine gute Lichtechtheit, gute Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch-, Seewasser-, Überfärb- und Schweissecchtheit, eine gute Chlorechtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit und Plissierechtheit sowie scharfe Konturen und eine hohe Farbstärke. Die verwendeten Drucktinten zeichnen sich durch gute Stabilität und gute Viskositätseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozent, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

#### Beispiel 1

Auf ein mercerisiertes Baumwoll-Satin-Gewebe wird eine Tinte A, enthaltend 15 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel



10 20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 65 Gew.-% Wasser, mit einem Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf aufgedruckt. Gleichzeitig wird mit einem separaten Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf eine wässrige Lösung enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat auf das Fasermaterial appliziert. Anschliessend wird der Druck vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattdampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält einen Druck mit guten Allgemeinechtheiten.

15

#### Beispiele 2 bis 19

Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von 15 Gew.-% des dort angegebenen Reaktivfarbstoffs eine gleiche Menge eines der in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Reaktivfarbstoffe, so erhält man ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten.

20

25

30

35

40

45

50

55

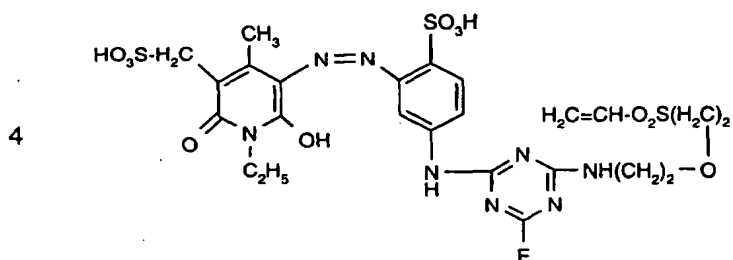
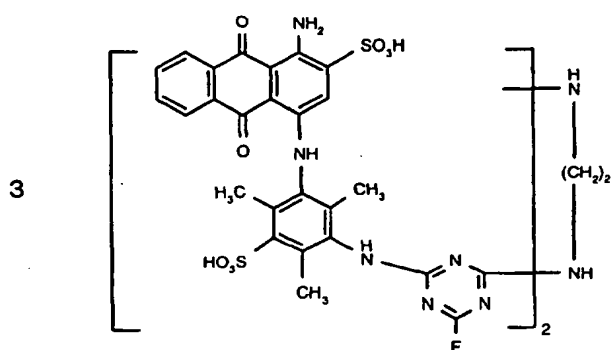
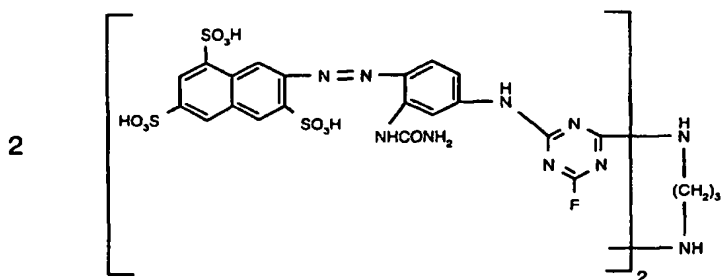
60

65

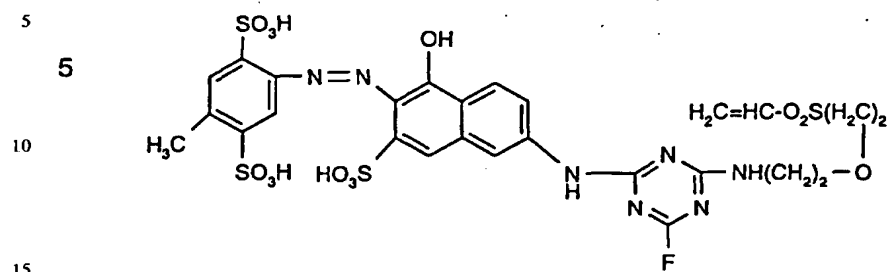


Tabelle 1

Bsp. Farbstoff



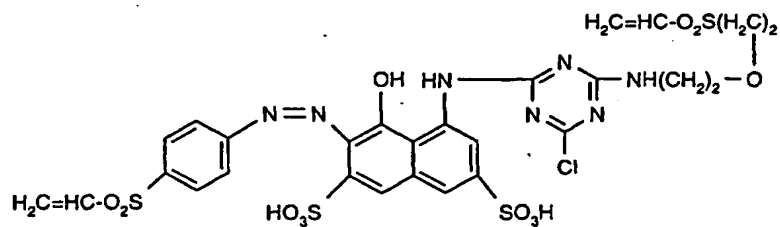
## Bsp. Farbstoff

5  
5

15

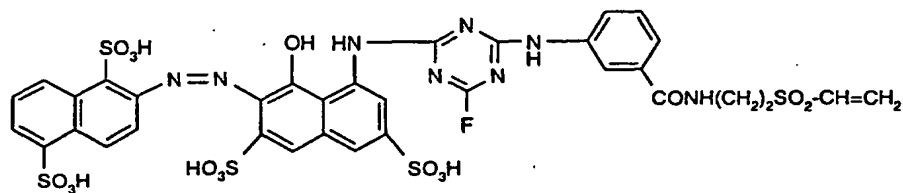
20

6

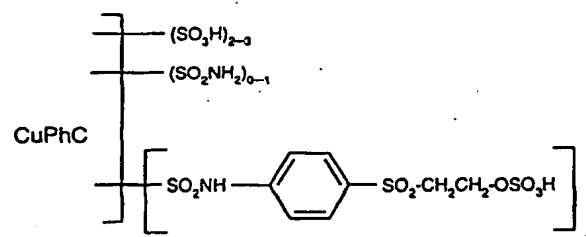


25

30

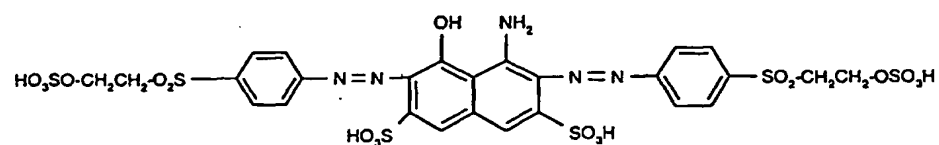
35  
7

40

45  
8

50

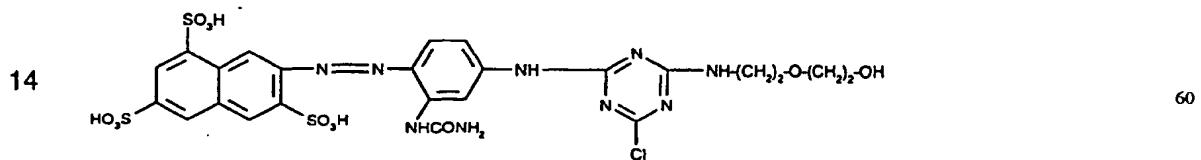
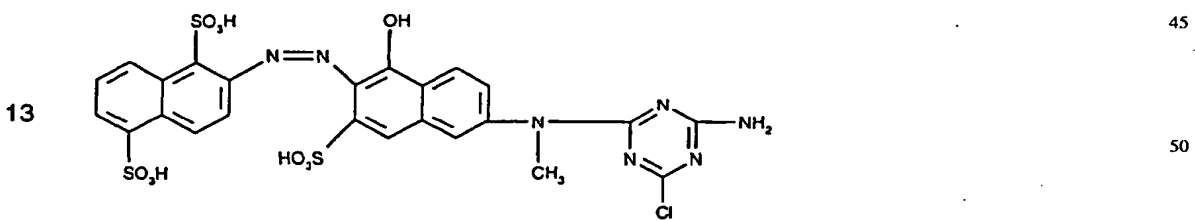
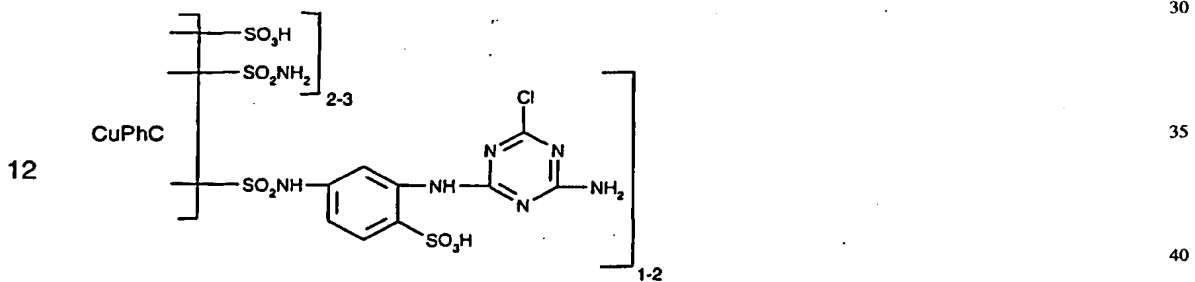
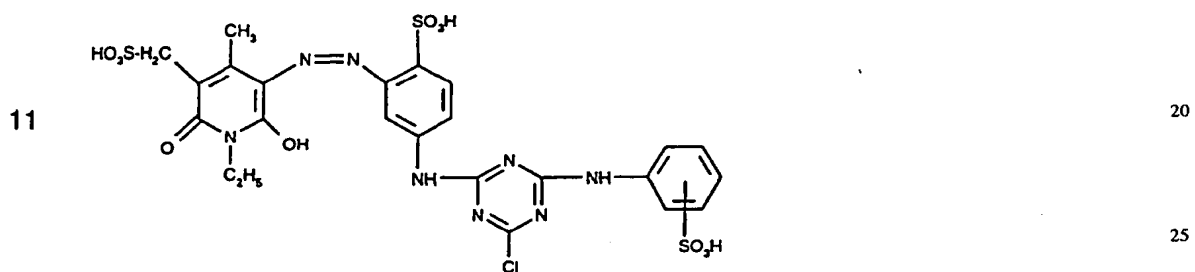
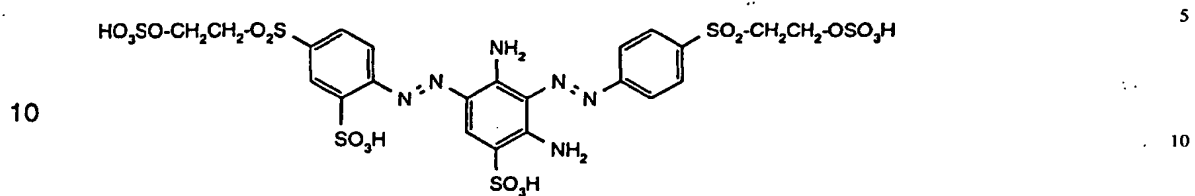
55

60  
9

60

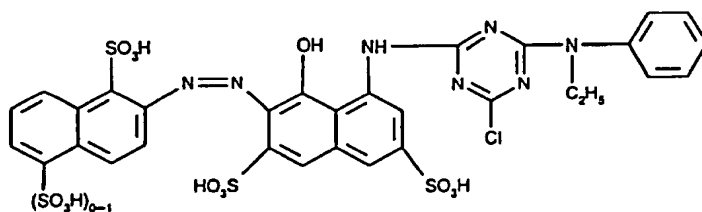
65

Bsp. Farbstoff

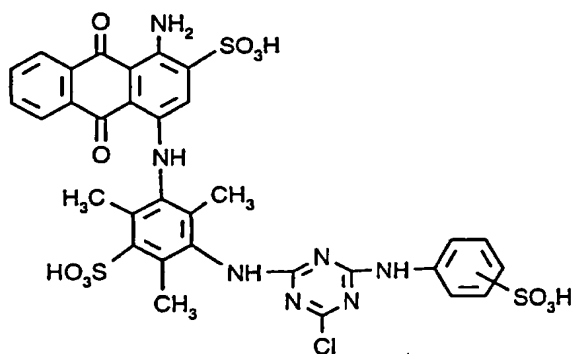


## Bsp. Farbstoff

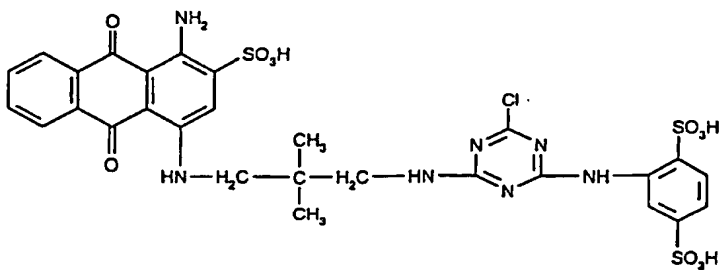
15



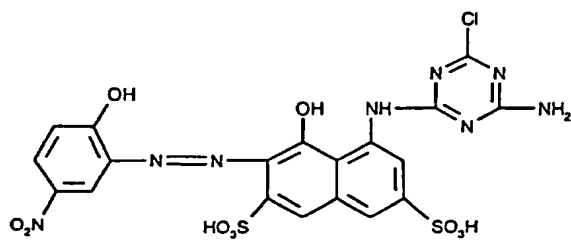
16



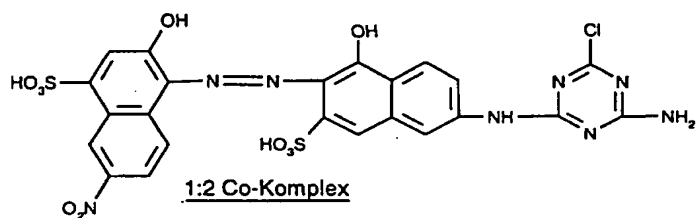
17



18

1:2 Cr-Komplex

19

1:2 Co-Komplex

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch anstelle eines Piezo Inkjet-Kopfes einen Bubble Jet Inkjet-Kopf so werden analoge Drucke erhalten.

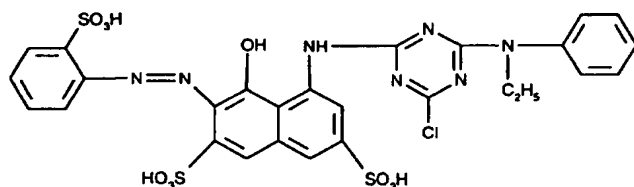
Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch laugiertes Viskose-Gewebe, so werden analoge Drucke auf Viskose-Gewebe erhalten.

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch laugiertes Viskose-Gewebe, wobei als Fixieralkali anstelle einer wässrigen Lösung enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat eine wässrige Lösung enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat und 150 g/l Harnstoff appliziert wird, so werden analoge Drucke auf Viskose-Gewebe erhalten.

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch als Reaktivfarbstoff enthaltende Tinten solche, welche zusätzlich 0,3 Gew.-% Natriumalginat und eine entsprechend verringerte Menge Wasser enthalten, so werden analoge Drucke erhalten.

#### Beispiel 20

In einem Reservoir wird eine Tinte A, enthaltend 15 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel



20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 65 Gew.-% Wasser, vorgelegt.

In einem zweiten Reservoir wird eine wässrige Lösung, enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat vorgelegt.

Mittels einer Pumpvorrichtung werden definierte Mengen der Tinte und der wässrigen Lösung in eine Mischvorrichtung geleitet und direkt anschliessend wird diese Mischung mit einem Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf auf ein mercerisiertes Baumwoll-Satin-Gewebe gedruckt. Anschliessend wird der Druck vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattendampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält einen Druck mit guten Allgemeinechtheiten.

Verfährt man wie in Beispiel 20, verwendet jedoch anstelle von 15 Gew.-% des dort angegebenen Reaktivfarbstoffs eine gleiche Menge eines der in der Tabelle 1 angegebenen Reaktivfarbstoffe, so erhält man ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren mit einer wässrigen Tinte, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff enthält, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali erst während oder nach dem Bedrucken erfolgt.
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, einen Gesamtgehalt an Reaktivfarbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 2, 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% enthält.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, 2 bis 30 Gew.-% N-Methyl-2-pyrrolidon, Harnstoff, Diethylenglykol, Glycerin oder Propylenglykol, insbesondere 1,2-Propylenglykol, enthält.
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fixieralkali Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumhydrogencarbonat, wässriges Ammoniak, Natriumchloracetat oder Natriumformiat verwendet.
5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fixieralkali Natriumhydrogencarbonat oder Natriumcarbonat verwendet.
6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Druckvorgang keinerlei Behandlung des Fasermaterials mit Fixieralkali erfolgt.
7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fixieralkali während des Druckvorgangs auf das Fasermaterial appliziert.
8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Druck so ausführt, dass für den Druckvorgang mehrere Druckköpfe verwendet werden, wobei mittels eines oder mehrerer Druckköpfe die den Reaktivfarbstoff enthaltende Tinte gedruckt wird, und mittels eines oder mehrerer weiterer Druckköpfe eine wässrige Lösung des Fixieralkalis auf das Fasermaterial appliziert wird.
9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man den Druck so ausführt, dass das Bedrucken mit der den Reaktivfarbstoff enthaltenden Tinte und die Applikation des Fixieralkalis auf das Fasermaterial mit den gleichen Druckköpfen erfolgt, wobei die den Reaktivfarbstoff enthaltende Tinte und eine Lösung des Fixieralkalis vor Erreichen des Druckkopfes gemischt und dann gleichzeitig mit dem gleichen Druckkopf auf das Fasermaterial aufgebracht werden.
10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die Menge des zu applizierenden Fixieralkalis in Abhängigkeit von der Menge des für den Druck verwendeten Reaktivfarbstoffs wählt.
11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterialien cel-

# DE 199 30 866 A 1

lulose- oder viskosehaltige Fasermaterialien verwendet.

12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterialien Baumwolle oder Viskose verwendet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65